

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-49153

(P2002-49153A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-73-ト [*] (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 12/22		C 0 8 F 12/22	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 1 0 0
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-169000(P2000-169000)

(22) 出願日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(31) 優先権主張番号 特願平11-174202

(32) 優先日 平成11年6月21日(1999.6.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-154010(P2000-154010)

(32) 優先日 平成12年5月25日(2000.5.25)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 岸村 眞治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 勝山 亜希子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘 (外7名)

最終頁に続く

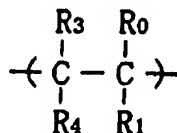
(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 露光光として1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光を用いてレジストパターンを形成する場合に、良好なパターン形状が得られるようにする。

【解決手段】 パターン形成材料は、[化1]の一般式で表わされるユニットを含むベース樹脂を有している。

【化1】



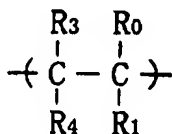
但し、[化1]の一般式において、R₀はアルキル基であり、R₁は光が照射されると分解する基であり、R₃及びR₄は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [化1] の一般式で表わされるユニットを含むベース樹脂を有するパターン形成材料。

【化1】



但し、[化1] の一般式において、

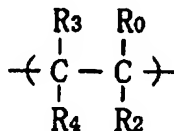
R₀ はアルキル基であり、

R₁ は光が照射されると分解する基であり、

R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項2】 [化2] の一般式で表わされるユニットを有し且つ酸により分解するベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化2】



但し、[化2] の一般式において、

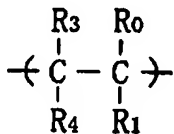
R₀ はアルキル基であり、

R₂ は酸より分解する基であり、

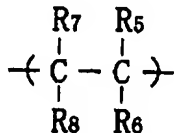
R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項3】 [化3] の一般式で表わされる第1のユニットと、[化4] の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂を有するパターン形成材料。

【化3】



【化4】



但し、[化3] 又は [化4] の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

R₁ は光が照射されると分解する基であり、

R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

R₅ 及び R₇ のうちの少なくとも1つはアルキル基であ

(2)

特開2002-49153

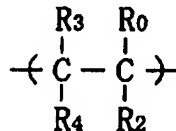
2

ると共に R₅ 及び R₇ のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

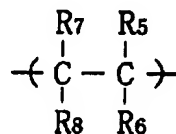
R₆ 及び R₈ は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項4】 [化5] の一般式で表わされる第1のユニットと、[化6] の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化5】



【化6】



但し、[化5] 又は [化6] の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

R₂ は酸により分解する基であり、

R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

R₅ 及び R₇ のうちの少なくとも1つはアルキル基であるとと共に R₅ 及び R₇ のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

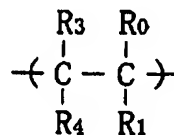
R₆ 及び R₈ は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項5】 前記ベース樹脂は、αメチルスチレン誘導体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のパターン形成材料。

【請求項6】 [化7] の一般式で表わされるユニットを含むベース樹脂を有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【化7】



但し、[化7] の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

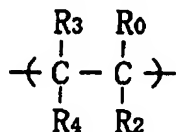
R₁ は光が照射されると分解する基であり、

3

R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項7】 【化8】の一般式で表わされるユニットを有し且つ酸により分解するベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【化8】



但し、【化8】の一般式において、

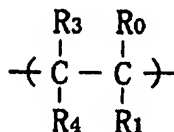
R₀ はアルキル基であり、

R₂ は酸より分解する基であり、

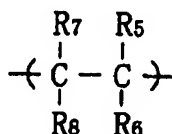
R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項8】 【化9】の一般式で表わされる第1のユニットと、【化10】の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂を有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【化9】



【化10】



但し、【化9】又は【化10】の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

R₁ は光が照射されると分解する基であり、

R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

R₅ 及び R₇ のうちの少なくとも1つはアルキル基であると共に R₅ 及び R₇ のうちアルキル基でないものは水

(3)

特開2002-49153

4

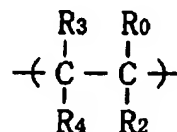
素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

R₆ 及び R₈ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

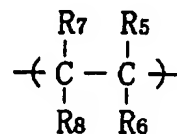
【請求項9】 【化11】の一般式で表わされる第1のユニットと、【化12】の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【化11】



20 【化12】



但し、【化11】又は【化12】の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

R₂ は酸により分解する基であり、

R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

R₅ 及び R₇ のうちの少なくとも1つはアルキル基であるとと共に R₅ 及び R₇ のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

R₆ 及び R₈ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項10】 前記ベース樹脂は、αメチルスチレン誘導体であることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項11】 前記露光光は、F₂ エキシマレーザ、Ar₂ エキシマレーザ又は軟X線であることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してレジストパターンを形成するパターン形成方法及び該方法に用いるパターン形成材料に関する。

【0002】

50

5

【従来の技術】現在、64メガビットのダイナミックランダムアクセスメモリ（DRAM）、0.25 μ m～0.18 μ mのルールを持つロジックデバイス又はこれらが搭載されるシステムLSIなどの大規模集積回路を形成する場合には、ポリヒドロキシステレン誘導体及び酸発生剤を有する化学増幅型レジストに対して、KrFエキシマレーザ（波長：248nm帯）を用いるパターン露光を行なうことによりレジストパターンを形成している。

【0003】また、0.15 μ m～0.13 μ mのルールを持つ256メガビットのDRAM若しくは1ギガビットDRAM又はこれらが搭載されるシステムLSIなどの大規模集積回路を形成する場合には、KrFエキシマレーザよりも波長が短いArFエキシマレーザ（波長：193nm帯）を露光光として用いるパターン形成方法の開発が進められている。

【0004】ところで、KrFエキシマレーザ用のポリヒドロキシステレン誘導体を含む化学増幅型レジストは、ポリヒドロキシステレン誘導体に含まれる芳香環の193nm帯の光（ArFエキシマレーザ）に対する吸収度が大き過ぎるため、露光光がレジスト膜の下部にまで均一に到達できないので、ArFエキシマレーザ用のレジストとしては好ましくない。

【0005】そこで、ArFエキシマレーザ用のレジストとしては、芳香環を含まないポリアクリル酸誘導体を有する化学増幅型レジストが検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、0.13 μ mよりも微細なパターンを形成するためには、露光光として、ArFエキシマレーザよりも波長が短い、Xe₂エキシマレーザ（波長：172nm帯）、F₂エキシマレーザ（波長：157nm帯）、Kr₂エキシマレーザ（波長：146nm帯）、ArKrエキシマレーザ（波長：134nm帯）、Ar₂エキシマレーザ（波長：126nm帯）又は軟X線（波長：13nm帯、11nm帯又は5nm帯）などのように、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いることが必要になる。

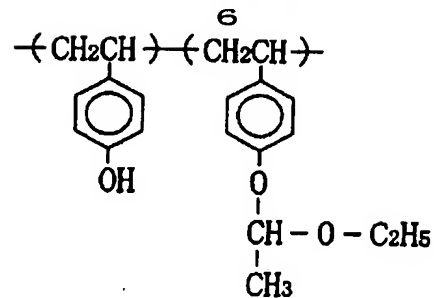
【0007】そこで、本件発明者らは、従来から知られており、[化13]に示すポリヒドロキシステレン誘導体を含むレジスト材料、及びポリアクリル酸誘導体を含むレジスト材料からなるレジスト膜に対して、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光、例えばF₂エキシマレーザを用いてパターン露光を行なうと、レジストパターンを形成してみた。

【0008】

[化13]

(4)

特開2002-49153



【0009】ところが、矩形状の断面を持つ良好なレジストパターンが得られなかったと共に、基板上に多数のスカム（残渣）が存在した。

【0010】従って、前記従来のレジスト材料、つまりKrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザに用いられているレジスト材料は、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長の露光光を用いて行なうパターン形成方法には採用することはできない。

【0011】前記に鑑み、本発明は、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長の露光光を用いて良好な形状を持つレジストパターンを得ることができるパターン形成材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本件発明者らは、従来から用いられているレジスト材料、例えば、ポリヒドロキシステレン誘導体を主成分とするレジスト膜に対して、1nm帯～180nm帯の波長の露光光を用いてパターン露光すると、レジストパターンの断面形状が不良になる原因について検討を加えた結果、以下のことを見出した。すなわち、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光はエネルギーが高いため、レジスト材料の主成分であるポリヒドロキシステレン誘導体が露光光によって直接に反応してしまい、レジスト材料の主鎖を構成する α 位の炭素に結合している水素が脱離し、水素が脱離したポリマーラジカル同士が結合する架橋反応が生じ、その結果、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が悪くなるのである。

【0013】そこで、レジスト材料の主鎖が架橋反応を起こすことを阻止するための方策について種々の検討を加えた結果、主鎖を構成する α 位の炭素に結合している水素原子をアルキル基で置換すると、主鎖が架橋反応を起こさなくなることを見出した。

【0014】さらに、レジスト膜の主鎖を構成する α 位の炭素に結合している水素原子をアルキル基で置換すると、レジスト膜の露光部において主鎖の分解反応が起こる。従って、レジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上するので、露光部と未露光部との溶解コントラストが向上して、高解像度が得られることも見出した。本発明は、前記の知見に基づいて成されたものである。

【0015】本発明に係る第1のパターン形成材料は、

(5)

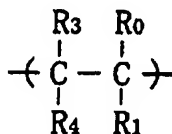
特開2002-49153

7

【化14】の一般式で表わされるユニットを含むベース樹脂を有している。

【0016】

【化14】



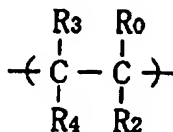
【0017】但し、【化14】の一般式において、 R_0 はアルキル基であり、 R_1 は光が照射されると分解する基であり、 R_3 及び R_4 は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【0018】第1のパターン形成材料によると、ベース樹脂の主鎖を構成している α 位の炭素にはアルキル基が結合しており、該アルキル基は1nm帯～30nm帯又は110nmから180nm帯の波長を持つ露光光が照射されても脱離しないので、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。

【0019】本発明に係る第2のパターン形成材料は、【化15】の一般式で表わされるユニットを有し且つ酸により分解するベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有している。

【0020】

【化15】



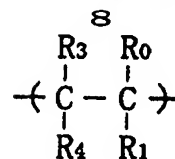
【0021】但し、【化15】の一般式において、 R_0 はアルキル基であり、 R_2 は酸より分解する基であり、 R_3 及び R_4 は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【0022】第2のパターン形成材料によると、ベース樹脂の主鎖を構成している α 位の炭素にはアルキル基が結合しており、該アルキル基は1nm帯～30nm帯又は110nmから180nm帯の波長を持つ露光光が照射されても脱離しないので、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。

【0023】本発明に係る第3パターン形成材料は、【化16】の一般式で表わされる第1のユニットと、【化17】の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂を有している。

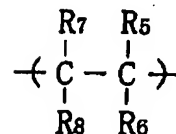
【0024】

【化16】



【0025】

【化17】



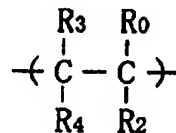
【0026】但し、【化16】又は【化17】の一般式において、 R_0 はアルキル基であり、 R_1 は光が照射されると分解する基であり、 R_3 及び R_4 は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、 R_5 及び R_7 のうちの少なくとも1つはアルキル基であると共に R_5 及び R_7 のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、 R_6 及び R_8 は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【0027】第3のパターン形成材料によると、第1のユニットの主鎖を構成している α 位の炭素及び第2のユニットの主鎖を構成している炭素のうちの少なくとも1つの炭素にはアルキル基が結合しており、該アルキル基は1nm帯～30nm帯又は110nmから180nm帯の波長を持つ露光光が照射されても脱離しないので、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。

【0028】本発明に係る第4のパターン形成材料は、【化18】の一般式で表わされる第1のユニットと、【化19】の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有している。

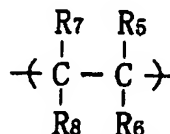
【0029】

【化18】



【0030】

【化19】



【0031】但し、【化18】又は【化19】の一般式において、 R_0 はアルキル基であり、 R_2 は酸により分

9

解する基であり、 R_3 及び R_4 は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、 R_5 及び R_7 のうちの少なくとも1つはアルキル基であると共に R_5 及び R_7 のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、 R_6 及び R_8 は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【0032】第4のパターン形成材料によると、第1のユニットの主鎖を構成している α 位の炭素及び第2のユニットの主鎖を構成している炭素のうちの少なくとも1つの炭素にはアルキル基が結合しており、該アルキル基は1nm帯～30nm帯又は110nmから180nm帯の波長を持つ露光光が照射されても脱離しないので、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。

【0033】従つて、第1～第4のパターン形成材料を用いると、レジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上し、レジスト膜における露光部と未露光部とのコントラストが向上するので、レジスト膜の解像度が高くなる。

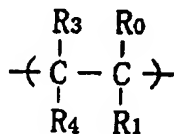
【0034】第1～第4のパターン形成材料において、ベース樹脂は、 α メチルスチレン誘導体であることが好ましい。

【0035】このようにすると、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が確実に向上するので、レジスト膜の解像度が確実に高くなる。

【0036】本発明に係る第1のパターン形成方法は、
【化20】の一般式で表わされるユニットを含むベース樹脂を有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0037】

【化20】



【0038】但し、【化20】の一般式において、 R_0 はアルキル基であり、 R_1 は光が照射されると分解する基であり、 R_3 及び R_4 は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【0039】第1のパターン形成方法によると、前述した第1のパターン形成材料を用いているため、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

【0040】本発明に係る第2のパターン形成方法は、

(6)

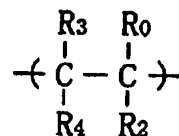
特開2002-49153

10

【化21】の一般式で表わされるユニットを有し且つ酸により分解するベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0041】

【化21】



【0042】但し、【化21】の一般式において、 R_0 はアルキル基であり、 R_2 は酸により分解する基であり、 R_3 及び R_4 は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

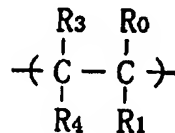
【0043】第2のパターン形成方法によると、前述した第2のパターン形成材料を用いているため、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

【0044】本発明に係る第3のパターン形成方法は、
【化22】の一般式で表わされる第1のユニットと、

【化23】の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂を有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

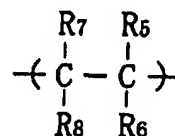
【0045】

【化22】



40 【0046】

【化23】



【0047】但し、【化22】又は【化23】の一般式において、 R_0 はアルキル基であり、 R_1 は光が照射されると分解する基であり、 R_3 及び R_4 は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物であ

50

11

り、 R_5 及び R_7 のうちの少なくとも1つはアルキル基であると共に R_5 及び R_7 のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、 R_6 及び R_8 は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【0048】第3のパターン形成方法によると、前述した第3のパターン形成材料を用いているため、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

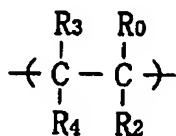
【0049】本発明に係る第4のパターン形成方法は、

【化24】の一般式で表わされる第1のユニットと、

【化25】の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤と有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

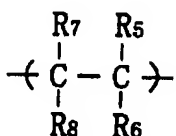
【0050】

【化24】



【0051】

【化25】



【0052】但し、【化24】又は【化25】の一般式において、 R_0 はアルキル基であり、 R_2 は酸により分解する基であり、 R_3 及び R_4 は、同種又は異種であっ

ベース樹脂……【化26】に示す樹脂
溶媒……ジグライム

【0061】

【化26】

40

(7)

特開2002-49153

12

て、水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、 R_5 及び R_7 のうちの少なくとも1つはアルキル基であると共に R_5 及び R_7 のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、 R_6 及び R_8 は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【0053】第4のパターン形成方法によると、前述した第4のパターン形成材料を用いているため、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

【0054】従って、第1～第4のパターン形成方法によると、レジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上し、レジスト膜における露光部と未露光部とのコントラストが向上するので、レジスト膜の解像度が高くなる。

【0055】第1～第4のパターン形成方法において、ベース樹脂は α メチルスチレン誘導体であることが好ましい。

【0056】このようにすると、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が確実に向上するので、レジスト膜の解像度が確実に高くなる。

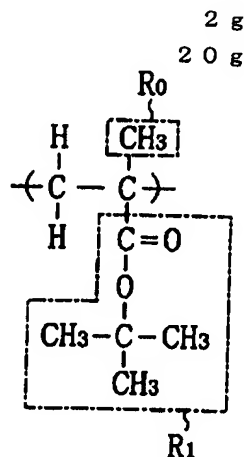
【0057】第1～第4のパターン形成方法において、露光光としては、 F_2 エキシマレーザ、 Ar_2 エキシマレーザ又は軟X線を用いることが好ましい。

【0058】

【発明の実施の形態】（第1の実施形態）以下、第1の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について、図1(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0059】第1の実施形態は、前述の第1のパターン形成材料及び第1のパターン形成方法と対応し、具体的には、下記のベース樹脂を有するパターン形成材料を用いる。

【0060】



50 【0062】尚、【化26】における R_0 及び R_1 は、

13

【化14】又は【化20】の一般式における R_0 及び R_1 と対応している。また、【化26】においては、【化14】又は【化20】の一般式における R_3 及び R_4 は、それぞれ水素である。

【0063】まず、図1(a)に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板10上にスピコートした後プリベークして、0.3 μ mの膜厚を有するレジスト膜11を形成する。ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜11はアルカリ難溶性である。

【0064】次に、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対してマスク12を介して、 F_2 エキシマレーザ13を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおいては、ベース樹脂が F_2 エキシマレーザ13により分解するため、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜11の未露光部11bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0065】次に、レジスト膜11に対して、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。このよ

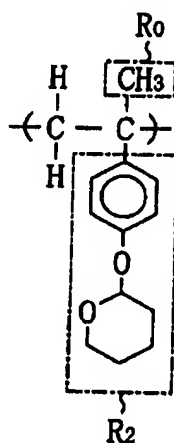
ベース樹脂……【化27】に示す樹脂

酸発生剤……トリフェニルスルフォニウムトリフレート

溶媒……ジグリム

【0070】

【化27】



【0071】尚、【化27】における R_0 及び R_2 は、【化15】又は【化21】の一般式における R_0 及び R_2 と対応している。また、【化27】においては、【化15】又は【化21】の一般式における R_3 及び R_4 は、それぞれ水素である。

【0072】まず、図2(a)に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板20上にスピコートした後、プリベークして、0.3 μ mの膜厚を有するレジスト膜21を形成する。ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜21はアルカリ難溶性である。

(8)

特開2002-49153

14

うにすると、レジスト膜11の露光部11aが現像液に溶解するので、図1(c)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなるレジストパターン14が得られる。

【0066】第1の実施形態によると、ベース樹脂の主鎖を構成している α 位の炭素にはメチル基が結合しており、該メチル基は短波長の F_2 エキシマレーザ13が照射されても脱離しないので、レジスト膜11の露光部11aにおいては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。従って、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

【0067】(第2の実施形態)以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について、図2(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0068】第2の実施形態は、前述の第2のパターン形成材料及び第2のパターン形成方法と対応し、具体的には、下記のベース樹脂を有するパターン形成材料を用いる。

【0069】

2 g

0.04 g

20 g

【0073】次に、図2(b)に示すように、レジスト膜21に対してマスク22を介して、 F_2 エキシマレーザ23を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aにおいては、酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜21の未露光部21bにおいては酸が発生しない。

【0074】次に、図2(c)に示すように、半導体基板20上にはレジスト膜21をホットプレート24により加熱する。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aにおいては、酸発生剤から発生した酸によりベース樹脂が分解されてアルカリ性現像液に対して可溶性になる一方、レジスト膜21の未露光部21bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0075】次に、レジスト膜21に対して、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aが現像液に溶解するので、図2(d)に示すように、レジスト膜21の未露光部21bからなるレジストパターン25が得られる。

【0076】第2の実施形態によると、ベース樹脂の主鎖を構成している α 位の炭素にはメチル基が結合しており、該メチル基は、短波長の F_2 エキシマレーザ23が照射されると共に酸発生剤から酸が発生しても脱離しないので、レジスト膜21の露光部21aにおいては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。従っ

15

て、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

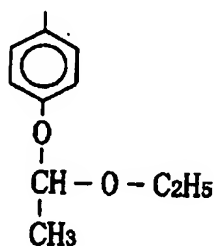
【0077】尚、第1及び第2の実施形態においては、【化14】、【化20】、【化15】又は【化21】の一般式における R_0 としては、メチル基を示したが、これに代えて、エチル基などの他のアルキル基を用いても同様の効果が得られる。

【0078】また、【化14】又は【化20】の一般式における R_1 としては、アルキル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アセタール、脂肪環を有する基、芳香環を有する基及びヘテロ環を有する基のうちの少なくとも1つを有する基であればよい。

【0079】また、【化15】又は【化21】の一般式における R_2 としては、アルキル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アセタール、脂肪環を有する基、芳香環を有する基及びヘテロ環を有する基のうちの少なくとも1つを有する基であればよく、一例としては【化28】及び【化29】などが挙げられる。

【0080】

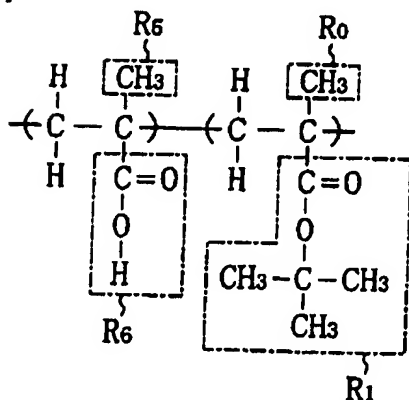
【化28】



ベース樹脂……【化30】に示す樹脂
溶媒……ジグライム

【0085】

【化30】



【0086】尚、【化30】における R_0 及び R_1 は、【化16】又は【化22】の一般式における R_0 及び R_1 と対応している。また、【化30】においては、【化16】又は【化22】の一般式における R_3 及び R_4 は、それぞれ水素である。また、【化30】における R_5 及び R_6 は、【化17】又は【化23】の一般式における R_5 及び R_6 と対応している。また、【化30】

ベース樹脂……【化31】に示す樹脂

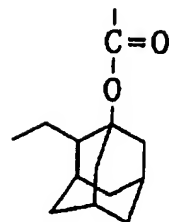
(9)

特開2002-49153

16

【0081】

【化29】



【0082】また、【化14】、【化20】、【化15】又は【化21】の一般式における R_3 及び R_4 は、特に限定されず、水素又は水素及び炭素を含む化合物を広く用いることができるが、一例としては、メチル基若しくはエチル基などのアルキル基又はシアノ基などを挙げることができる。

【0083】(第3の実施形態)以下、第3の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。第3の実施形態は、前述の第3のパターン形成材料及び第3のパターン形成方法と対応し、第1の実施形態と比べてパターン形成材料が異なっているのみであるから、以下においてはパターン形成材料についてのみ説明する。

【0084】

2 g

20 g

30 においては、【化17】又は【化23】の一般式における R_7 及び R_8 は、それぞれ水素である。

【0087】第3の実施形態によると、第1のユニットの主鎖を構成している α 位の炭素にメチル基が結合していると共に、第2のユニットの主鎖を構成している炭素にもメチル基が結合しており、両方のメチル基は短波長の F_2 エキシマレーザが照射されても脱離しないので、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。従って、第3の実施形態によると、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。

40 【0088】(第4の実施形態)以下、第4の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。第4の実施形態は、前述の第4のパターン形成材料及び第4のパターン形成方法と対応し、第2の実施形態と比べてパターン形成材料が異なっているのみであるから、以下においてはパターン形成材料についてのみ説明する。

【0089】

2 g

(10)

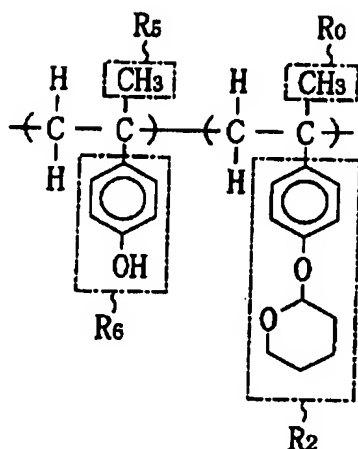
特開2002-49153

17

酸発生剤……トリフェニルスルフォニウムトリフレート
 溶媒……ジグライム

【0090】

【化31】



【0091】尚、【化31】におけるR₀及びR₂は、【化18】又は【化24】の一般式におけるR₀及びR₂と対応している。また、【化31】においては、【化18】又は【化24】の一般式におけるR₃及びR₄は、それぞれ水素である。また、【化31】におけるR₅及びR₆は、【化19】又は【化25】の一般式におけるR₅及びR₆と対応している。また、【化31】においては、【化19】又は【化25】の一般式におけるR₇及びR₈は、それぞれ水素である。

【0092】第4の実施形態によると、ベース樹脂の主鎖を構成しているα位の炭素にはメチル基が結合しており、該メチル基は、短波長のF₂エキシマレーザが照射されると共に酸発生剤から酸が発生しても脱離しないので、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。従って、第4の実施形態によると、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。

【0093】尚、第3及び第4の実施形態においては、【化16】、【化22】、【化17】又は【化23】の一般式におけるR₀としては、メチル基を示したが、これに代えて、エチル基などの他のアルキル基を用いても同様の効果が得られる。

【0094】また、【化16】又は【化22】の一般式におけるR₁としては、アルキル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アセタール、脂肪環を有する基、芳香環を有する基及びヘテロ環を有する基のうちの少なくとも1つを有する基であればよい。

【0095】また、【化17】又は【化23】の一般式におけるR₂としては、アルキル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アセタール、脂肪環を有する基、芳香環を有する基及びヘテロ環を有する基のうちの少なくとも1つを有する基であればよく、一例としては【化32】及び【化33】などが挙げられる。

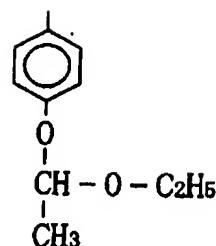
18

0.04g

20g

【0096】

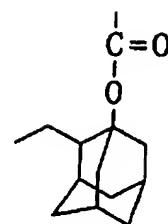
【化32】



10

【0097】

【化33】



【0098】また、【化16】、【化22】、【化17】又は【化23】の一般式におけるR₃及びR₄、並びに【化17】、【化23】、【化18】又は【化24】の一般式におけるR₇及びR₈は、特に限定されず、水素又は水素及び炭素を含む化合物を広く用いることができるが、一例としては、メチル基若しくはエチル基などのアルキル基又はシアノ基などを挙げることができる。

【0099】

【発明の効果】本発明に係る第1～第4のパターン形成材料又は第1～第4のパターン形成方法によると、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光を照射したときのレジスト膜の露光部におけるアルカリ性現像液に対する溶解性が向上するため、レジスト膜における露光部と未露光部とのコントラストが向上して良好な断面形状を持つレジストパターンが得られると共に残渣が低減する。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(c)は、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】(a)～(d)は、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

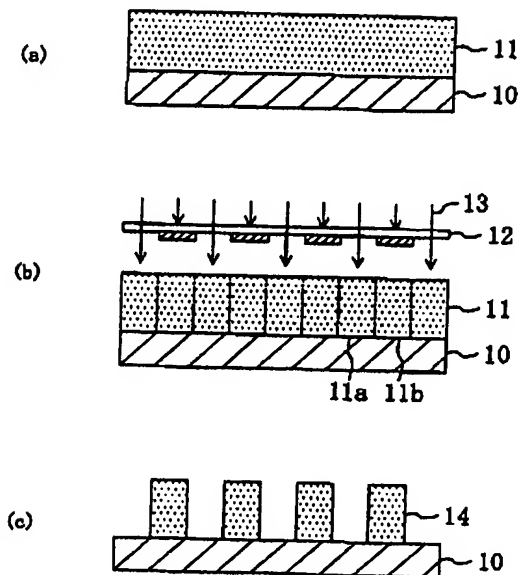
【符号の説明】

- 10 半導体基板
- 11 レジスト膜
- 11a 露光部
- 11b 未露光部
- 12 マスク
- 13 F₂エキシマレーザ
- 14 レジストパターン
- 20 半導体基板

19

- 21 レジスト膜
 21a 露光部
 21b 未露光部
 22 マスク

【図1】



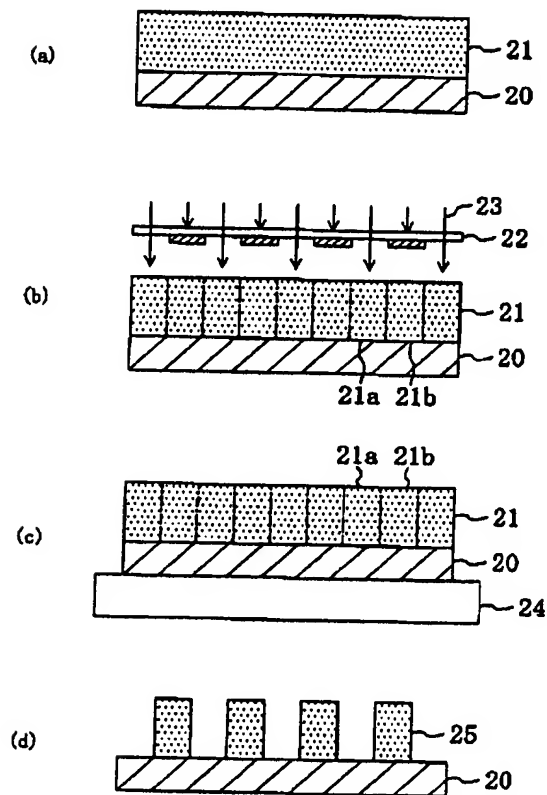
(11)

特開2002-49153

20

- 23 F₂エキシマレーザ
 24 ホットプレート
 25 レジストパターン

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成13年1月5日（2001. 1. 5）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

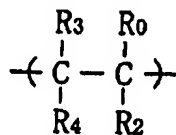
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 【化1】の一般式で表わされるユニットを有し且つ酸により分解するベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化1】

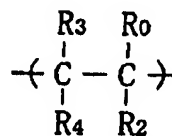


但し、【化1】の一般式において、

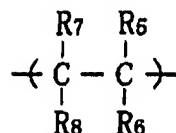
R₀ はアルキル基であり、R₂ は酸より分解する基であり、R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項2】 【化2】の一般式で表わされる第1のユニットと、【化3】の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化2】



【化3】



但し、[化2]又は[化3]の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

R₂ は酸により分解する基であり、

R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

R₅ 及び R₇ のうちの少なくとも1つはアルキル基であると共に R₅ 及び R₇ のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

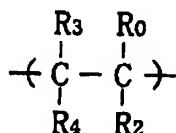
R₆ 及び R₈ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項3】 前記ベース樹脂は、αメチルスチレン誘導体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成材料。

【請求項4】 [化4]の一般式で表わされるユニットを有し且つ酸により分解するベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【化4】



但し、[化4]の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

R₂ は酸より分解する基であり、

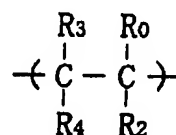
R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項5】 [化5]の一般式で表わされる第1のユ

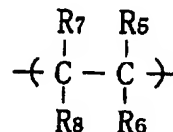
ニットと、[化6]の一般式で表わされる第2のユニットを含むベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するパターン形成材料からなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【化5】



【化6】



但し、[化5]又は[化6]の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

R₂ は酸により分解する基であり、

R₃ 及び R₄ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

R₅ 及び R₇ のうちの少なくとも1つはアルキル基であるとと共に R₅ 及び R₇ のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む化合物であり、

R₆ 及び R₈ は、同種又は異種であつて、水素又は水素及び炭素を含む化合物である。

【請求項6】 前記ベース樹脂は、αメチルスチレン誘導体であることを特徴とする請求項4又は5に記載のパターン形成方法。

【請求項7】 前記露光光は、F₂エキシマレーザ、Ar₂エキシマレーザ又は軟X線であることを特徴とする請求項4又は5に記載のパターン形成方法。

【手続補正書】

【提出日】平成13年7月16日(2001.7.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】パターン形成方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

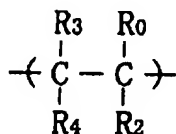
【特許請求の範囲】

【請求項1】 [化1]の一般式で表わされるユニットを有し且つ酸により分解するベース樹脂と、光が照射さ

れると酸を発生する酸発生剤とを有する**ポジ型の化学増幅型レジスト材料**からなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【化1】



但し、【化1】の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

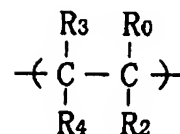
R₂ は酸より分解する基であり、

R₃ 及びR₄ は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む基である。

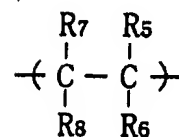
【請求項2】 【化2】の一般式で表わされる第1のユニットと、【化3】の一般式で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有する**ポジ型の化学増幅型レジスト材料**からなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に1nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【化2】



【化3】



但し、【化2】又は【化3】の一般式において、

R₀ はアルキル基であり、

R₂ は酸により分解する基であり、

R₃ 及びR₄ は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む基であり、

R₅ 及びR₇ のうちの少なくとも1つはアルキル基であると共にR₅ 及びR₇ のうちアルキル基でないものは水素又は水素及び炭素を含む基であり、

R₆ 及びR₈ は、同種又は異種であって、水素又は水素及び炭素を含む基である。

【請求項3】 前記ベース樹脂は、αメチルスチレン誘導体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【請求項4】 前記露光光は、F₂ エキシマレーザ、Ar₂ エキシマレーザ又は軟X線であることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【手続補正書】

【提出日】平成13年10月12日（2001.10.12）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】削除

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】削除

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】削除

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】削除

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】削除

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】削除

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0023
 【補正方法】 削除
 【手続補正10】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0024
 【補正方法】 削除
 【手続補正11】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0025
 【補正方法】 削除
 【手続補正12】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0026
 【補正方法】 削除
 【手続補正13】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0027
 【補正方法】 削除
 【手続補正14】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0028
 【補正方法】 削除
 【手続補正15】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0029
 【補正方法】 削除
 【手続補正16】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0030
 【補正方法】 削除
 【手続補正17】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0031
 【補正方法】 削除
 【手続補正18】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0032
 【補正方法】 削除
 【手続補正19】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0033
 【補正方法】 削除
 【手続補正20】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0034
 【補正方法】 削除
 【手続補正21】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0035
 【補正方法】 削除

【手続補正22】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0036
 【補正方法】 削除
 【手続補正23】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0037
 【補正方法】 削除
 【手続補正24】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0038
 【補正方法】 削除
 【手続補正25】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0039
 【補正方法】 削除
 【手続補正26】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0040
 【補正方法】 変更
 【補正内容】
 【0040】 本発明に係る第1のパターン形成方法は、
 【化21】の一般式で表わされるユニットを有し且つ酸
 により分解するベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するポジ型の化学増幅型レジスト
 からなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に1
 nm帯～30nm帯又は110～180nm帯の波長を持
 つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パ
 ターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパ
 ターンを形成する工程とを備えている。
 【手続補正27】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0043
 【補正方法】 変更
 【補正内容】
 【0043】 第1のパターン形成方法によると、ベース
 樹脂の主鎖を構成しているα位の炭素にはアルキル基が
 結合しており、該アルキル基は1nm帯～30nm帯又
 は110nmから180nm帯の波長を持つ露光光が照
 射されても脱離しないので、レジスト膜の露光部にお
 いては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさ
 ない。このため、レジスト膜の露光部においては、ベース
 樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。
 【手続補正28】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0044
 【補正方法】 削除
 【手続補正29】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0045

【補正方法】削除

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】削除

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】削除

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】削除

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】本発明に係る第2のパターン形成方法は、
 【化24】の一般式で表わされる第1のユニットと、
 【化25】の一般式で表わされる第2のユニットとを含む
 ベース樹脂と、光が照射されると酸を発生する酸発生
 剤と有する**ポジ型の化学増幅型レジスト**からなるレジ
 スト膜を形成する工程と、レジスト膜に1nm帯～30n
 m帯又は110～180nm帯の波長を持つ露光光を照
 射してパターン露光を行なった後、パターン露光された
 レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程
 とを備えている。

【手続補正34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】第2のパターン形成方法によると、第1の
ユニットの主鎖を構成しているα位の炭素及び第2のユ
ニットの主鎖を構成している炭素のうちの少なくとも1
つの炭素にはアルキル基が結合しており、該アルキル基
は1nm帯～30nm帯又は110nmから180nm
帯の波長を持つ露光光が照射されても脱離しないので、
レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂を構成する
主鎖が架橋反応を起こさない。このため、レジスト膜の
露光部においては、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対
する溶解性が向上する。

【手続補正35】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】従って、第1又は第2のパターン形成方法
 によると、レジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対

する溶解性が向上し、レジスト膜における露光部と未露
 光部とのコントラストが向上するので、レジスト膜の解
 像度が高くなる。

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】第1又は第2のパターン形成方法におい
 て、ベース樹脂はαメチルスチレン誘導体であることが
 好ましい。

【手続補正37】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】第1又は第2のパターン形成方法におい
 て、露光光としては、F₂エキシマレーザ、Ar₂エキ
 シマレーザ又は軟X線を用いることが好ましい。

【手続補正38】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】削除

【手続補正39】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】削除

【手続補正40】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】削除

【手続補正41】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】削除

【手続補正42】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】削除

【手続補正43】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】削除

【手続補正44】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】削除

【手続補正45】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】削除

【手続補正46】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】削除

【手続補正47】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】

【発明の実施の形態】（第1の実施形態）以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1（a）～（d）を参照しながら説明する。

【手続補正48】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】第1の実施形態は、前述の第1のパターン形成方法と対応し、具体的には、下記のベース樹脂を有するパターン形成材料を用いる。

【手続補正49】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正内容】

【0071】尚、〔化27〕における R_0 及び R_2 は、〔化21〕の一般式における R_0 及び R_2 と対応している。また、〔化27〕においては、〔化21〕の一般式における R_3 及び R_4 は、それぞれ水素である。

【手続補正50】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】まず、図1（a）に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板20上にスピコートした後、プリベークして、 $0.3\mu\text{m}$ の膜厚を有するレジスト膜21を形成する。ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜21はアルカリ難溶性である。

【手続補正51】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】次に、図1（b）に示すように、レジスト膜21に対してマスク22を介して、 F_2 エキシマレーザ23を照射してパターン露光を行なう。このようにす

ると、レジスト膜21の露光部21aにおいては、酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜21の未露光部21bにおいては酸が発生しない。

【手続補正52】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】次に、図1（c）に示すように、半導体基板20ひいてはレジスト膜21をホットプレート24により加熱する。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aにおいては、酸発生剤から発生した酸によりベース樹脂が分解されてアルカリ性現像液に対して可溶性になる一方、レジスト膜21の未露光部21bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【手続補正53】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】次に、レジスト膜21に対して、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aが現像液に溶解するので、図1（d）に示すように、レジスト膜21の未露光部21bからなるレジストパターン25が得られる。

【手続補正54】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】第1の実施形態によると、ベース樹脂の主鎖を構成している α 位の炭素にはメチル基が結合しており、該メチル基は、短波長の F_2 エキシマレーザ23が照射されると共に酸発生剤から酸が発生しても脱離しないので、レジスト膜21の露光部21aにおいては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。従って、ベース樹脂のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

【手続補正55】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】尚、第1の実施形態においては、〔化21〕の一般式における R_0 としては、メチル基を示したが、これに代えて、エチル基などの他のアルキル基を用いても同様の効果が得られる。

【手続補正56】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】削除

【手続補正57】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】また、〔化21〕の一般式における R_2 としては、アルキル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、アセタール、脂肪環を有する基、芳香環を有する基及びヘテロ環を有する基のうちの少なくとも1つを有する基であればよく、一例としては〔化28〕及び〔化29〕などが挙げられる。

【手続補正58】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】また、〔化21〕の一般式における R_3 及び R_4 は、特に限定されず、水素又は水素及び炭素を含む化合物を広く用いることができるが、一例としては、メチル基若しくはエチル基などのアルキル基又はシアノ基などを挙げることができる。

【手続補正59】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】削除

【手続補正60】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】削除

【手続補正61】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】削除

【手続補正62】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】削除

【手続補正63】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】削除

【手続補正64】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正内容】

【0088】（第2の実施形態）以下、第2の実施形態

に係るパターン形成方法について説明する。第2の実施形態は、前述の第2のパターン形成方法と対応し、第1の実施形態と比べてパターン形成材料が異なっているのみであるから、以下においてはパターン形成材料についてのみ説明する。

【手続補正65】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正内容】

【0091】尚、〔化31〕における R_0 及び R_2 は、〔化24〕の一般式における R_0 及び R_2 と対応している。また、〔化31〕においては、〔化24〕の一般式における R_3 及び R_4 は、それぞれ水素である。また、〔化31〕における R_5 及び R_6 は、〔化25〕の一般式における R_5 及び R_6 と対応している。また、〔化31〕においては、〔化25〕の一般式における R_7 及び R_8 は、それぞれ水素である。

【手続補正66】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正内容】

【0092】第2の実施形態によると、ベース樹脂の主鎖を構成している α 位の炭素にはメチル基が結合しており、該メチル基は、短波長の F_2 エキシマレーザが照射されると共に酸発生剤から酸が発生しても脱離しないので、レジスト膜の露光部においては、ベース樹脂を構成する主鎖が架橋反応を起こさない。従って、第2の実施形態によると、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。

【手続補正67】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正内容】

【0093】尚、第2の実施形態においては、〔化24〕の一般式における R_0 としては、メチル基を示したが、これに代えて、エチル基などの他のアルキル基を用いても同様の効果が得られる。

【手続補正68】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】削除

【手続補正69】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正内容】

【0095】また、〔化24〕の一般式における R_2 と

しては、アルキル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、アセタール、脂肪環を有する基、芳香環を有する基及びヘテロ環を有する基のうちの少なくとも1つを有する基であればよく、一例としては〔化32〕及び〔化33〕などが挙げられる。

【手続補正70】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正内容】

【0098】また、〔化24〕の一般式における R_3 及び R_4 、並びに〔化25〕の一般式における R_7 及び R_8 は、特に限定されず、水素又は水素及び炭素を含む化合物を広く用いることができるが、一例としては、メチル基若しくはエチル基などのアルキル基又はシアノ基などを挙げることができる。

【手続補正71】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正内容】

【0099】

【発明の効果】本発明に係る第1又は第2のパターン形成方法によると、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光を照射したときのレジスト膜の露光部におけるアルカリ性現像液に対する溶解

性が向上するため、レジスト膜における露光部と未露光部とのコントラストが向上して良好な断面形状を持つレジストパターンが得られると共に残渣が低減する。

【手続補正72】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

20 半導体基板

21 レジスト膜

21a 露光部

21b 未露光部

22 マスク

23 F_2 エキシマレーザ

24 ホットプレート

25 レジストパターン

【手続補正73】

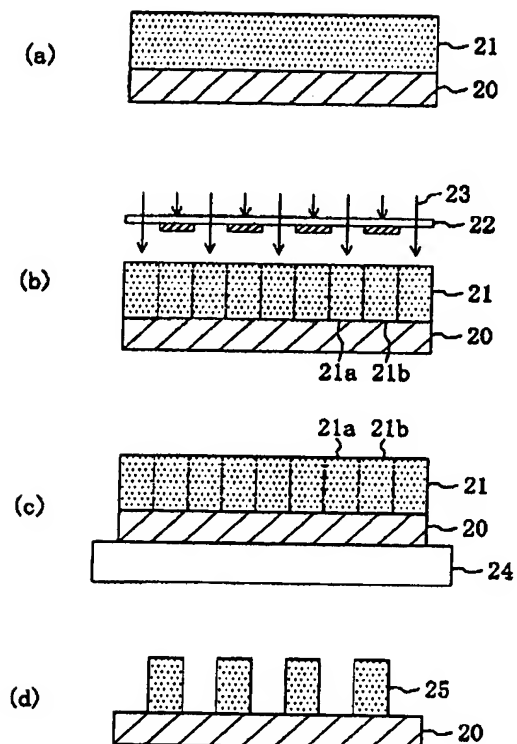
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

H 0 1 L 21/027

識別記号

F I

H 0 1 L 21/30

テーマコード* (参考)

5 0 2 R

(72) 発明者 笹子 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム (参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC05
 AC08 AD03 BE00 BG00 FA03
 FA17
 4J002 BC121 BC131 BG071 EV296
 GP03 HA01
 4J100 AB07P AB07Q AL03P AL08P
 BA02P BA02Q BA03P BA06Q
 BC09P BC53P CA04 CA31
 HA09 HE20 HE26 JA38